

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001924

International filing date: 23 February 2005 (23.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: IT
Number: MI2004A 000402
Filing date: 03 March 2004 (03.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 29 April 2005 (29.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2004 A 000402**

Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

07 MAR. 2005

Roma, li.....

IL FUNZIONARIO

.....*Giampietro Carlotto*.....
Giampietro Carlotto

MODULO A (1/2)

AL MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI (U.I.B.M.)

MI 2004 A 0 0 0 4 0 2

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N°



A. RICHIEDENTE/I

COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1	ISAGRO S.P.A.		
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	PG	COD.FISCALE PARTITA IVA	A3 09497920158
INDIRIZZO COMPLETO	A4	MILANO		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2		COD.FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4			
B. RECAPITO OBBLIGATORIO IN MANCANZA DI MANDATARIO				
	B0	(D = DOMICILIO ELETTIVO, R = RAPPRESENTANTE)		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	B1			
INDIRIZZO	B2			
CAP / LOCALITA' / PROVINCIA	B3			
C. TITOLO				
	C1	MISCELE E METODO PER L'INDUZIONE DI RESI STENZA NELLA PIANTA		

D. INVENTORE/I DESIGNATO/I (DA INDICARE ANCHE SE L'INVENTORE COINCIDE CON IL RICHIEDENTE)

COGNOME E NOME	D1	FILIPPINI LUCIO
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	GUSMEROLI MARILENA
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	MORMILE SILVIA
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	GARAVAGLIA CARLO
NAZIONALITA'	D2	

E. CLASSE PROPOSTA

SEZIONE	CLASSE	SOTTOCLASSE	GRUPPO	SOTTOGRUPPO
E1	E2	E3	E4	E5

F. PRIORITA'

DERIVANTE DA PRECEDENTE DEPOSITO ESEGUITO ALL'ESTERO

STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		TIPO	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		TIPO	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI					
	G1				
FIRMA DEL / DEI RICHIEDENTE / I					

MODULO A (2/2)

I. MANDATARIO DEL RICHIEDENTE PRESSO L'UIBM

LA/E SOTTOINDICATA/E PERSONA/E HA/HANNO ASSUNTO IL MANDATO A RAPPRESENTARE IL TITOLARE DELLA PRESENTE DOMANDA INNANZI ALL'UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI CON L'INCARICO DI EFFETTUARE TUTTI GLI ATTI AD ESSA CONNESSI, CONSAPEVOLE/I DELLE SANZIONI PREVISTE DALL'ART.76 DEL D.P.R. 28/12/2000 N.455.

NUMERO ISCRIZIONE ALBO COGNOME E NOME:	I1	472BM GIULI MAURIZIO ED ALTRI;
DENOMINAZIONE STUDIO	I2	Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.
INDIRIZZO	I3	V.Borgonuovo 10
CAP / LOCALITA' / PROVINCIA	I4	20121 Milano
L. ANNOTAZIONI SPECIALI	L1	NESSUNA

M. DOCUMENTAZIONE ALLEGATA O CON RISERVA DI PRESENTAZIONE

TIPO DOCUMENTO	N.ES.ALL.	N.ES.RIS.	N.PAG.PER ESEMPLARE
PROSPETTO A, DESCRIZ., RIVENDICAZ. (OBBLIGATORI 2 ESEMPLARI)	1		60
DISEGNI (OBBLIGATORI SE CITATI IN DESCRIZIONE. 2 ESEMPLARI)			
DESIGNAZIONE D'INVENTORE	1		
DOCUMENTI DI PRIORITA' CON TRADUZIONE IN ITALIANO			
AUTORIZZAZIONE O ATTO DI CESSIONE			

	(SI/NO)
LETTERA D'INCARICO	SI
PROCURA GENERALE	NO
RIFERIMENTO A PROCURA GENERALE	NO

ATTESTATI DI VERSAMENTO	EURO	IMPORTO VERSATO ESPRESSO IN LETTERE		
FOGLIO AGGIUNTIVO PER I SEGUENTI PARAGRAFI (BARRARE I PRESCELTI)	A	QUATTROCENTOSETTANTADUE/56		
DEL PRESENTE ATTO SI CHIEDE COPIA AUTENTICA? (SI/NO)	SI	D	X	F
SI CONCEDE ANTICIPATA ACCESSIBILITA' AL PUBBLICO? (SI/NO)	NO			
DATA DI COMPILAZIONE	3/03/2004			

Firma del/dei Richiedente/i

Ossefr

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA	MI 2004 A 0 0 0 4 0 2		
C.C.I.A.A. DI	MILANO		COD. 15
IN DATA	3/03/2004	IL/I RICHIEDENTE/I SOPRAINDICATO/I HA/HANNO PRESENTATO A ME SOTTOSCRITTO	
LA PRESENTE DOMANDA, CORREDATA DI N.	01	FOGLI AGGIUNTIVI, PER LA CONCESSIONE DEL BREVETTO SOPRA RIPORTATO.	
N. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE			
IL DEPOSITANTE	TIMBRO DELL'UFFICIO	L'UFFICIALE ROGANTE	
<i>Ossefr</i>		<i>CORTONESI MAURIZIO</i>	

FOGLIO AGGIUNTIVO MODULO A

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE N°

MI 2004 A 0 0 0 4 0 2

FOGLIO AGGIUNTIVO N.

1

DI TOTALI:

1

A. RICHIEDENTE/I

COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2		COD.FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4			
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2		COD.FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4			
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2		COD.FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4			
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2		COD.FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4			
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2		COD.FISCALE PARTITA IVA	A3
INDIRIZZO COMPLETO	A4			

D. INVENTORE/I DESIGNATO/I

COGNOME E NOME	D1	MIRENNA LUIGI
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITA'	D2	

F. PRIORITA'

DERIVANTE DA PRECEDENTE DEPOSITO ESEGUITO ALL'ESTERO

STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		TIPO	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		TIPO	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1		TIPO	F2	
NUMERO DOMANDA	F3		DATA DEPOSITO	F4	

FIRMA DEL / DEI
RICHIEDENTE / I

PROSPETTO MODULO A
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

NUMERO DI DOMANDA: **MI 2004 A 0 0 0 4 0 2**

DATA DI DEPOSITO:

03 MAR. 2004

A. RICHIEDENTE/I COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE, RESIDENZA O STATO ;

ISAGRO S.p.A.
con sede in Milano – Italia.

C. TITOLO

“Miscele e metodo per l’induzione di resistenza nella pianta”.

SEZIONE

CLASSE

SOTTOCLASSE

GRUPPO

SOTTOGRUPPO

E. CLASSE PROPOSTA

O. RIASSUNTO

Sono descritte miscele comprendenti due o più composti scelti tra almeno due dei seguenti gruppi:

i)•acido salicilico e/o suoi analoghi funzionali (ESA),

ii)•composti promotori (PRO) e

iii)•composti modulatori (MOD),

e il loro uso per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante e indurre resistenza nella pianta. •E’ anche descritto l’uso di due o più composti scelti tra almeno due dei seguenti gruppi: uno o più composti appartenenti al gruppo ESA e/o uno o più composti appartenenti al gruppo PRO e/o uno o più composti appartenenti al gruppo MOD, applicati singolarmente mediante programmi applicativi che ne prevedono l’applicazione alternata, per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante e indurre resistenza nella pianta.

P. DISEGNO PRINCIPALE



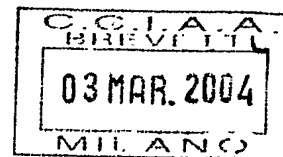
FIRMA DEL / DEI
RICHIEDENTE / I

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale

a nome: ISAGRO S.p.A.

di nazionalità: Italiana

con sede in: Milano - Italia.



MI 2004 A0 004 02

La presente invenzione riguarda miscele e metodo per l'induzione di resistenza nella pianta.

L'induzione di resistenza nelle piante è un metodo per il controllo delle malattie che presenta un crescente interesse, perché si basa sull'amplificazione di un processo naturale già presente nelle piante mediante l'applicazione di prodotti che, di per sé, possono essere anche poco o per nulla bioattivi.

Il processo naturale di difesa delle piante prevede una complessa rete di messaggeri, regolatori e geni che forniscono un ampio "arsenale" di risposte, tale rete essendo definita come rete di Difesa Innata delle Piante (IPD - Innate Plant Defence). Il funzionamento di questo processo è inoltre influenzato da un numero di fattori non sempre facilmente controllabili. Ne consegue perciò che un problema associato all'induzione di resistenza nelle piante è l'insorgenza di effetti indesiderabili che danneggiano economicamente la coltura. Possono,

infatti, apparire vaste necrotizzazioni che riducono la resa del raccolto e/o il suo valore economico.

Una possibile risposta della rete di difesa innata delle piante prevede, infatti, che le piante possano sintetizzare agenti biocidi con vari meccanismi d'azione, modificare morfologicamente la struttura cellulare, fino anche a decretare la morte della cellula (necrosi del tessuto vegetale).

Anche stress abiotici (per esempio temperature estreme, siccità, salinità), che non sono direttamente collegati ad infezioni fitopatogene, possono interferire con la rete di Difesa Innata delle Piante (IPD - Innate Plant Defence).

L'acido salicilico (SA) gioca un ruolo chiave in IPD. L'accensione o lo spegnimento, infatti, di uno specifico IPD così come la modulazione qualitativa e quantitativa delle sue risposte sono un'espressione del livello di SA nei tessuti vegetali. E' stato inoltre riconosciuto che SA è sia l'interruttore di una risposta locale, sia l'interruttore di una specifica Resistenza Sistemica Acquisita (SAR) che si ritiene tradursi nell'espressione di almeno 10 proteine relazionate alla patogenesi (PR, pathogenesis-related proteins). Poiché ognuna di queste risposte mostra un differente meccanismo

d'azione, l'induzione della difesa delle piante è considerata un importante mezzo per la strategia antiresistenza (M.Lodovica Gullino, Pierre Leroux and Constance M. Smith, Crop Protection, Vol. 19 (1) (2000) pp. 1-11).

L'invasione di un vegetale da parte di un fitopatogeno stimola l'aumento del contenuto di SA che, quindi, induce l'autodifesa della pianta contro il proseguimento dell'infezione in corso e permette un controllo dell'infezione, controllo che, tuttavia, non raggiunge sempre un livello accettabile. D'altra parte è noto che l'addizione di SA esogeno o di un suo analogo funzionale, stimolando risposte preventive, permette di raggiungere un migliore e a volte totale controllo dell'infezione in arrivo.

Ad oggi sono noti singoli prodotti - acido salicilico e suoi derivati, acido acetilsalicilico e suoi derivati, acido 2,6-dicloroisonicotinico (INA), S-metilestere dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico (BTH) - che trovano, però, un limitato impiego pratico perché non sono in grado di esplicare un controllo di malattia che sia sempre affidabile.

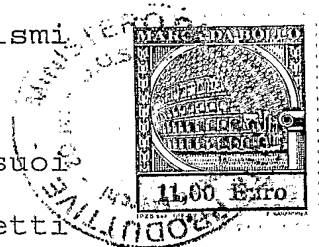
Questo problema si può presentare anche in quegli organismi geneticamente modificati (OGM), in cui la

modifica consiste nel mantenere una soglia di SA sufficiente ad allertare costantemente i meccanismi di autodifesa mediati dallo stesso.

L'uso di acido salicilico, oppure di suoi analoghi funzionali, può però causare effetti secondari indesiderati che influenzano negativamente la qualità e la quantità della coltura trattata. Questi effetti sono una delle cause che non hanno consentito un ampio sfruttamento dell'induzione di resistenza nelle piante nella pratica agronomica.

La Richiedente ha già precedentemente trovato che l'acido salicilico, oppure suoi derivati funzionali, sinergizzano con prodotti ad attività fungicida diretta. In particolare, sono già oggetto di brevetto composti di rame inorganici, noti nell'arte e già commercializzati, che sinergizzano in efficacia con sali rameici di derivati dell'acido salicilico, come rivendicato nella domanda di brevetto internazionale PCT/EP02/12982.

La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato che determinati prodotti che possiedono una nulla o scarsa attività fungicida diretta, quando in miscela con acido salicilico oppure con suoi derivati funzionali, sono in grado di amplificarne l'attività, potenzialmente incrementando, però, anche il rischio



di effetti indesiderati.

La Richiedente, tuttavia, ha anche trovato che l'aggiunta di specifici composti consente di ottenere una sorprendente minimizzazione o assenza di suddetti effetti indesiderati.

La Richiedente ha, quindi, individuato miscele e un metodo applicativo che consentono l'utilizzo agronomico della IPD in modo efficiente e anche sicuro, combinando opzionalmente i componenti della miscela a seconda della necessità di amplificare le risposte e/o di assicurarsi una difesa esente da effetti indesiderati.

E' pertanto oggetto della presente invenzione una miscela comprendente due o più composti scelti tra almeno due dei seguenti gruppi:

- i) acido salicilico e/o suoi analoghi funzionali (ESA),
- ii) composti promotori (PRO) e
- iii) composti modulatori (MOD).

Oggetto della presente invenzione è anche l'uso di una miscela comprendente due o più composti scelti tra almeno due dei seguenti gruppi:

- i) acido salicilico e/o suoi analoghi funzionali (ESA),
- ii) composti promotori (PRO) e

iii) composti modulatori (MOD),
per stimolare i sistemi naturali di difesa delle
piante e indurre resistenza nella pianta.

Oggetto della presente invenzione è anche l'uso
di due o più composti scelti tra almeno due dei
seguenti gruppi: uno o più composti appartenenti al
gruppo ESA e/o uno o più composti appartenenti al
gruppo PRO e/o uno o più composti appartenenti al
gruppo MOD, dove ESA, PRO e MOD assumono i
significati sopra descritti, applicati singolarmente
mediante programmi applicativi che ne prevedono
l'applicazione alternata, per stimolare i sistemi
naturali di difesa delle piante e indurre resistenza
nella pianta.

L'uso di più prodotti per ogni singola classe
consente infatti di sfruttare meglio le differenti
caratteristiche chimico fisiche di ciascun prodotto
in modo da impartire peculiari farmacocinetiche, per
meglio modularne l'azione e, quindi, rendere più
efficace la tecnologia oggetto della presente
invenzione.

Le miscele così ottenute possiedono proprietà
tali da rendere sfruttabile nella pratica agronomica
il meccanismo di induzione di resistenza nelle
piante, fornendo, perciò, un metodo economicamente

molto valido ed affidabile anche in condizioni ambientali che possano causare stress abiotici alla pianta (temperature estreme, la siccità, la salinità, ecc.).

E' pertanto ulteriore oggetto della presente invenzione un metodo per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante e indurre resistenza nella pianta che prevede l'applicazione di due o più composti scelti tra almeno due dei seguenti gruppi: uno o più composti appartenenti al gruppo ESA e/o uno o più composti appartenenti al gruppo PRO e/o uno o più composti appartenenti al gruppo MOD, dove ESA, PRO e MOD assumono i significati sopra descritti, sia in miscela tra loro sia singolarmente mediante programmi applicativi che ne prevedono l'applicazione alternata.

Il metodo per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante secondo la presente invenzione è particolarmente vantaggioso in quanto permette di amplificare l'attività protettiva e di minimizzare gli effetti fitotossici associati ai suddetti meccanismi, dette risposte ipersensibili (HR), e di apportare un sensibile beneficio al vegetale che risulta, quindi, "immunizzato" nel suo complesso e più resistente agli agenti patogeni e a varie forme

di stress abiotico.

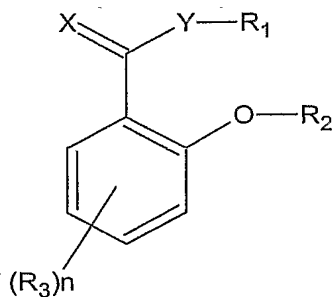
In particolare, i composti promotori, definiti PRO, quando applicati in miscela con acido salicilico oppure con suoi analoghi funzionali ESA ("acido salicilico" esogeno), secondo la presente invenzione, sono in grado di dar luogo ad un effetto sinergico responsabile di una sorprendente amplificazione dell'attività biocida nei confronti degli agenti fitopatogeni, molto superiore alla attività attesa come calcolato mediante la formula di Limpel.

Per composti ESA si intendono: l'acido salicilico, un composto derivato dell'acido salicilico e/o un composto mimetico dell'acido salicilico, ovvero prodotti che esplicano nella pianta un'analogia funzione nel processo di induzione della resistenza sistemica acquisita (SAR, review Ryals et al, 1996 Plant Cell vol.8, pagg.1809-1819) mediata dall'acido salicilico.

Più specificatamente il composto ESA del gruppo i) può assumere il significato di:

un composto salicilico di formula (I):





(I)

in cui:

- R_1 rappresenta un atomo di idrogeno, oppure un gruppo C_1-C_6 alchilico, oppure un catione metallico;

- R_2 rappresenta un atomo di idrogeno, oppure un gruppo acilico COR' , oppure un catione metallico;

- R_1 ed R_2 possono unitamente coordinare lo stesso catione metallico;

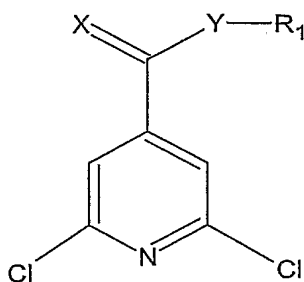
- R' rappresenta un atomo di idrogeno, oppure un gruppo C_1-C_6 alchilico, oppure un gruppo benzilico opzionalmente sostituito;

- R_3 , uguale o diverso quando n ha valore 2, rappresenta un atomo di alogeno, opzionalmente scelto tra fluoro, cloro, bromo, iodio, oppure un gruppo C_1-C_6 alchilico, un gruppo C_1-C_6 alcossilico, un gruppo C_1-C_6 tioalchilico, un gruppo C_1-C_6 tioalcossilico, un gruppo C_2-C_7 carboalcossilico, un gruppo ciano, un gruppo fenilico opzionalmente sostituito, un gruppo ossidrilico, un gruppo nitro;

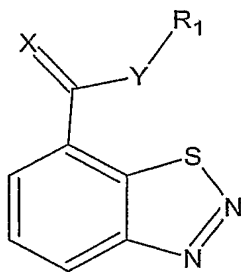
- n è un numero compreso tra 0-2;

- X e Y, uguali o diversi tra loro, assumono il significato di ossigeno oppure di zolfo oppure NH;

oppure ESA può significare un composto di formula (IIa) oppure (IIb) mimetico dell'acido salicilico;



(IIa)



(IIb)

in cui R₁ ed X e Y assumono i significati precedentemente descritti.

Detti composti di formula generale (I), (IIa) e (IIb) possono essere presenti anche in forma idrata per coordinazione di un qualsiasi numero di molecole

di acqua e possono essere salificati da basi organiche, quali ad esempio, piperidina, piperazina, morfolina ed amminoacidi naturali, quali ad esempio, lisina, cisteina, serina.

Detti composti (I), (IIa) e (IIb), inoltre, quando salificati con cationi metallici, s'intendono in qualsivoglia rapporto molare, dipendente dalla valenza del metallo stesso, tra acido e metallo; ad esempio per un metallo bivalente i rapporti acido e metallo possono essere 1:1, oppure 1:2.

Per composti PRO s'intendono prodotti che possiedono una nulla o scarsa attività fungicida diretta, e che, opzionalmente, possono indurre qualche tipo di difesa o, comunque, perturbazione fisiologica nella pianta.

I prodotti definiti come PRO possono, pertanto, essere una estesa varietà di composti sia di origine naturale che di sintesi, allorché siano in grado di apportare perturbazioni fisiologiche alla pianta, tali da scatenare situazioni di stress anche aspecifico. Sono, quindi, da ascrivere tutti quegli induttori di resistenza noti per non essere analoghi funzionali del SA, gli stessi microrganismi avirulenti oppure virulenti, quando usati in dosi subletali, parte degli stessi che possano indurre il

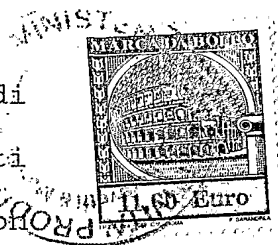
riconoscimento del patogeno, sostanze in grado di eccitare sistemi biologici della pianta causando stress e/o risposte anche aspecifiche di difesa, nonché ultimo l'uso di chemicals non selettivi per la pianta stessa (anche erbicidi) in dosi subletali.

Più specificatamente, il composto PRO del gruppo ii), suddiviso nelle sottoclassi a-f, può assumere i seguenti significati:

- a: sali od ossidi di metalli quali sodio, litio, potassio, magnesio, calcio, rame, zinco, ferro, manganese come solfati, nitrati, fosfati, fosfonati o fosfiti, carbonati o chelati organici, quali ad esempio, biossido di titanio, citrato di titanio, malato di titanio, ossido di zinco, solfato di zinco, nitrato di zinco, solfato di ferro, nitrato di ferro, solfato di calcio, ossidi di ferro, solfato di magnesio, solfato di rame, carbonato di zinco, fosfato di calcio, silice;

- b: pigmenti e coloranti, quali ad esempio blu di Prussia, rosa Bengala, ftalocianine, metallo porfirine, azzurranti ottici naturali o di sintesi, quali ad esempio, esculetina, esculina, umbelliferone, derivati stilbenici;

- c: saccaridi e derivati, quali ad esempio, glucosamina, chitina, chitosano, glucani,



come ad esempio laminarina oppure glucopirani opzionalmente sostituiti con acidi grassi oppure galattomannani, quali ad esempio, il guar;

- d: composti nitroso donatori, quali ad esempio, sodio nitroferrocianuro;

- e: acidi organici ed ammino acidi, quali ad esempio, acido benzoico, acido cinnammico, acido propionico, acido 1-ammino-1-ciclopropancarbossilico, acido β -amminobutirrico (BABA), aminoacidi di tipo proteico destrogiri liberi oppure incorporati in oligopeptidi, oppure miscele di detti aminoacidi destro e levogiri liberi oppure incorporati in oligopeptidi;

- f: proteine inducenti risposte immunitarie vegetali quali l'arpina.

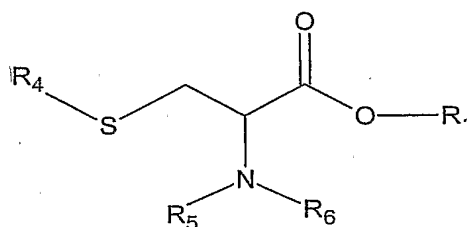
Per MOD si intendono prodotti in grado di ridurre/eliminare le superfici necrotizzate a volte causate da agenti coinvolti nelle risposte ipersensibili (HR), oppure da agenti comunque tossici amplificati nella loro azione da SA, eventualmente potenziati dalle condizioni di stress, migliorando l'attività della miscela fitoiatrica ed ampliandone l'applicabilità in campo.

Per queste peculiari caratteristiche i composti MOD possono essere applicati in miscela o in

alternanza con gli altri componenti del metodo oggetto della presente invenzione, alla prima comparsa, o preferibilmente in azione preventiva, dei sintomi di risposte ipersensibili, anche su piante geneticamente modificate.

Più specificatamente, il composto MOD del gruppo iii) può assumere il significato di:

glutathione (GSH), oppure un composto in grado di favorirne l'accumulo nei tessuti vegetali, 4-idrossiprolina e suoi derivati, allantoina, acido L-glutammico e suoi derivati, terzbutilidrochinone, cistina, cisteina, oppure un suo derivato di formula (III):



(III)

in cui:

- R₁ assume i significati precedentemente descritti,

- R₄ ed R₅, uguali o diversi tra loro, possono assumere il significato di un atomo di idrogeno, un

gruppo C₁-C₆ alchilico, un gruppo metilcarbossilico, un gruppo metilC₂-C₇carboalcossilico, un gruppo fenilico opzionalmente sostituito,

- R₄ ed R₅, unitamente tra loro, possono assumere il significato di gruppo alchilidenico -(CH₂)_m-,
- m assume valore 1 oppure 2,
- R₆ rappresenta un atomo di idrogeno, oppure un gruppo acilico COR'.

Detti composti di formula generale (III) possono essere presenti anche in forma idrata per coordinazione di un qualsiasi numero di molecole di acqua e possono essere salificati da basi organiche, quali ad esempio, piperidina, piperazina, morfolina ed amminoacidi naturali, quali ad esempio, lisina.

In particolare, la miscela comprendente uno o più composti MOD, applicati con uno o più composti PRO, in presenza o in assenza di uno o più composti ESA, esplica questi effetti benefici, in grado di minimizzare o evitare effetti secondari indesiderati.

Per esempio, l'applicazione di uno o più composti MOD con l'acido β-amminobutirrico (BABA), noto per contenere malattie fogliari ma generante necrosi (Physiological and Molecular Plant Pathology (1994), vol. 44, pagg. 273-288), produce una riduzione oppure l'eliminazione dell'effetto.

Nelle formule precedentemente riportate per gruppo C_1-C_6 alchilico, si intende un gruppo C_1-C_6 alchilico lineare o ramificato, eventualmente sostituito da uno o più sostituenti uguali o diversi tra loro.

Esempi di tale gruppo sono: metile, etile, propile, isopropile, tertbutile, amile, esile.

Per gruppo C_1-C_6 alcossilico si intende un gruppo C_1-C_6 alcossilico, dove la porzione alifatica è un gruppo C_1-C_6 alchilico, come precedentemente definito.

Esempi di tale gruppo sono: metossile, etossile, butossile.

Per gruppo C_1-C_6 tioalchilico, si intende un gruppo C_1-C_6 tioalchilico, dove la porzione alifatica è un gruppo C_1-C_6 alchilico come precedentemente definito. Esempi di tale gruppo sono: tiometile, tioetile, tioamile.

Per gruppo C_1-C_6 tioalcossilico, si intende un gruppo C_1-C_6 tioalcossilico, dove la porzione alifatica è un gruppo C_1-C_6 alchilico come precedentemente definito. Esempi di tale gruppo sono: tiometossile, tioetossile, tiopropossile.

Per gruppo C_2-C_7 carboalcossilico si intende un gruppo carboalcossilico dove la porzione alifatica è



un gruppo C_1-C_6 alchilico come precedentemente definito.

Esempi di tale gruppo sono: carbossimetile, carbossietile, carbossipropile, carbossiesile.

Per catione metallico si intende un catione di un metallo che può essere mono, di, tri o tetraivalente.

Esempi di metalli sono: sodio, litio, potassio, magnesio, calcio, rame, zinco, ferro, manganese.

Nelle precedenti definizioni, per opzionalmente sostituito si intende uno o più sostituenti, uguali o diversi tra loro, scelti tra i seguenti gruppi: atomi di alogeno, alchili, alcossili, alchiltio, ciano, idrossi, amminocarbonili, carboalcossili.

Esempi di composti ESA preferiti sono i seguenti:

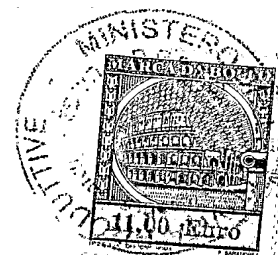
- acido salicilico,
- sale di rame (II) dell'acido salicilico,
- sale di zinco (II) dell'acido salicilico,
- sale di calcio (II) dell'acido salicilico,
- sale di magnesio (II) dell'acido salicilico,
- sale di ferro (II) dell'acido salicilico,
- sale di ferro (III) dell'acido salicilico,
- sale di manganese (II) dell'acido salicilico,
- sale di sodio dell'acido salicilico,

- sale di potassio dell'acido salicilico,
- estere metilico dell'acido salicilico,
- estere etilico dell'acido salicilico,
- estere isopropilico dell'acido salicilico,
- tioestere metilico dell'acido salicilico,
- tioestere metilico dell'acido tiosalicilico,
- tioestere etilico dell'acido salicilico,
- tioestere etilico dell'acido tiosalicilico,
- acido acetilsalicilico,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico,
- sale di zinco (II) dell'acido acetilsalicilico,
- sale di calcio (II) dell'acido acetil-salicilico,
- sale di magnesio (II) dell'acido acetil-salicilico,
- sale di ferro (II) dell'acido acetilsalicilico,
- sale di ferro (III) dell'acido acetil-salicilico,
- sale di manganese (II) dell'acido acetil-salicilico,
- sale di sodio dell'acido acetilsalicilico,
- sale di potassio dell'acido acetilsalicilico,
- estere metilico dell'acido acetilsalicilico,
- estere etilico dell'acido acetilsalicilico,
- estere isopropilico dell'acido

acetilsalicilico,

- tioestere metilico dell'acido acetilsalicilico,
- tioestere metilico dell'acido acetiltio-salicilico,
- tioestere etilico dell'acido acetilsalicilico,
- tioestere etilico dell'acido acetiltio-salicilico,
- acido 5-clorosalicilico,
- sale di rame (II) dell'acido 5-clorosalicilico,
- sale di zinco (II) dell'acido 5-clorosalicilico,
- sale di calcio (II) dell'acido 5-clorosalicilico,
- sale di magnesio (II) dell'acido 5-clorosalicilico,
- sale di ferro (II) dell'acido 5-clorosalicilico,
- sale di ferro (III) dell'acido 5-clorosalicilico,
- sale di manganese (II) dell'acido 5-clorosalicilico,
- sale di sodio dell'acido 5-clorosalicilico,
- sale di potassio dell'acido 5-clorosalicilico,
- estere metilico dell'acido 5-clorosalicilico,
- estere etilico dell'acido 5-clorosalicilico,

- estere isopropilico dell'acido 5-clorosalicilico,
- acido 5-cloroacetilsalicilico,
- sale di rame (II) dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- sale di zinco (II) dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- sale di calcio (II) dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- sale di magnesio (II) dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- sale di ferro (II) dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- sale di ferro (III) dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- sale di manganese (II) dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- sale di sodio dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- sale di potassio dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- estere metilico dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,
- estere etilico dell'acido 5-cloroacetilsalicilico,



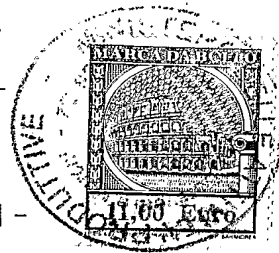
- estere isopropilico dell'acido 5-cloroacetilsalicylico,
- acido 2,6-diidrossibenzoico,
- sale di rame (II) dell'acido 2,6-diidrossibenzoico,
- estere metilico dell'acido 2,6-diidrossibenzoico,
- sale di ferro (II) dell'acido 2,6-diidrossibenzoico,
- acido 3-metilsalicylico,
- acido 3-metilacetilsalicylico,
- acido 3-metossisalicylico,
- acido 3-metossiacetilsalicylico,
- acido 3-tiometilsalicylico,
- acido 3-tiometilacetilsalicylico,
- acido 3-tiometossisalicylico,
- acido 3-tiometossiacetilsalicylico,
- acido 3-fenilsalicylico,
- acido 3-fenilacetilsalicylico,
- sale di rame (II) dell'acido 3-fenilsalicylico,
- sale di rame (II) dell'acido 3-fenilacetilsalicylico,
- acido 3-metossicarbonilsalicylico,
- acido 3-metossicarbonilacetilsalicylico,
- acido 3-cianosalicylico,

- acido 3-cianoacetilsalicilico,
- sale di rame (II) dell'acido 3-metossisalicilico,
- sale di rame (II) dell'acido 3-metossiacetilsalicilico,
- acido 5-nitrosalicilico,
- acido 5-nitroacetilsalicilico,
- sale di rame (II) dell'acido 5-nitrosalicilico,
- sale di rame (II) dell'acido 5-nitroacetilsalicilico,
- sale di sodio dell'acido 5-nitrosalicilico,
- sale di sodio dell'acido 5-nitroacetilsalicilico,
- sale di ferro (II) dell'acido 5-nitrosalicilico,
- sale di ferro (II) dell'acido 5-nitroacetilsalicilico,
- sale di zinco (II) dell'acido 5-nitrosalicilico,
- sale di zinco (II) dell'acido 5-nitroacetilsalicilico,
- acido 2,6-dicloroisonicotinico,
- estere metilico dell'acido 2,6-dicloroisonicotinico,
- estere etilico dell'acido 2,6-dicloroisonicotinico,

nicotinico,

- estere tiometilico del tioacido 2,6-dicloroisonicotinico,
- sale di rame (II) dell'acido 2,6-dicloroisonicotinico,
- sale di ferro (II) dell'acido 2,6-dicloroisonicotinico,
- sale di ferro (III) dell'acido 2,6-dicloroisonicotinico,
- sale di zinco (II) dell'acido 2,6-dicloroisonicotinico,
- sale di magnesio (II) dell'acido 2,6-dicloroisonicotinico,
- sale di sodio dell'acido 2,6-dicloroisonicotinico,
- sale di potassio dell'acido 2,6-dicloroisonicotinico,
- S-metilestere dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico,
- estere metilico dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico,
- estere metilico dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-carbossilico,
- acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico,

- acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-carbossilico,
- sale di rame (II) dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico,
- sale di magnesio (II) dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico,
- sale di zinco (II) dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico,
- sale di sodio dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico,
- sale di potassio dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico,
- sale di ferro (II) dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico,
- sale di ferro (III) dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico.



Per detti sali di metalli bivalenti s'intendono sali in cui i rapporti molari acido:metallo possono essere 1:1 oppure 2:1, per esempio $\text{Cu}^{2+}\text{SA}_2$, Cu^{2+}SA .

Esempi di composti PRO sono i seguenti:

- biossido di titanio,
- ossido di zinco,
- ossidi di ferro,
- ossido di rame,
- nitrato di ferro,
- nitrato di zinco,

- nitrato di calcio,
- nitrato di magnesio,
- nitrato di rame,
- solfato di rame,
- solfato di zinco,
- solfato di ferro,
- solfato di calcio,
- solfato di magnesio,
- silice,
- acido silicico,
- fosfato di calcio,
- fosfato di zinco,
- fosfato di magnesio,
- sale monopotassico dell'acido fosforoso,
- sale dipotassico dell'acido fosforoso,
- miscele 50:50 del sale monopotassico dell'acido fosforoso e del sale dipotassico dell'acido fosforoso,
- carbonato di rame,
- carbonato di zinco,
- blu di Prussia,
- sodio nitroferrocianuro (III),
- glucosammina,
- N-acetilglucosammina,
- glucosammina pentaacetato,

- chitina,
- chitosano,
- acido benzoico,
- acido 3-clorobenzoico,
- acido 4-clorobenzoico,
- acido 3-bromobenzoico,
- acido 4-bromobenzoico,
- acido 3-metilbenzoico,
- acido 3,4-dimetossibenzoico,
- acido 3,4-diidrossibenzoico,
- acido vanillico,
- acido cinnammico,
- acido β -amminobutirrico (BABA),
- acido γ -amminobutirrico (GABA),
- guar,
- arpina,
- idrolizzati proteici commerciali di origine animale,
- idrolizzati proteici commerciali di origine vegetale,
- citrato di titanio,
- malato di titanio,
- rosa Bengala,
- ftalocianina di rame,
- ftalocianina di ferro,

- ftalocianina di zinco,
- ftalocianina di magnesio,
- cloroftalocianine di rame,
- solfoftalocianina di rame,
- metallo porfirine,
- clorofille,
- esculetina,
- esculina,
- umbelliferone,
- C.I.40650,
- C.I.40676,
- glucopiranosil pentastearato,
- glucopiranosil pentalaurato
- laminarina.

Esempi di composti MOD sono i seguenti:

- glutatione,
- Benoxacor,
- Dichlormid,
- Furilazole,
- MG 191,
- Dicyclonon,
- acido 4-tiazolidincarbossilico (TCA),
- acido N-acetil-4-tiazolidincarbossilico (ATCA),
- acido N-benzoil-4-tiazolidincarbossilico,
- acido N-formil-4-tiazolidincarbossilico,

- sale di sodio dell'acido N-acetil-4-tiazolidin-carbossilico,
- sale di rame (II) dell'acido N-acetil-4-tiazolidincarbossilico,
- sale di ferro (II) dell'acido N-acetil-4-tiazolidincarbossilico,
- sale di sodio dell'acido 4-tiazolidincarbosilico,
- sale di rame (II) dell'acido 4-tiazolidin-carbossilico,
- sale di ferro (II) dell'acido 4-tiazolidin-carbossilico,
- estere metilico dell'acido 4-tiazolidincarbosilico,
- estere metilico dell'acido N-acetil-4-tiazolidincarbossilico,
- estere etilico dell'acido 4-tiazolidincarbosilico,
- estere etilico dell'acido N-acetil-4-tiazolidincarbossilico,
- estere isopropilico dell'acido 4-tiazolidin-carbossilico,
- estere isopropilico dell'acido N-acetil-4-tiazolidincarbossilico,
- 4-idrossiprolina,



- sale di rame (II) della 4-idrossiprolina,
- estere metilico della 4-idrossiprolina,
- sale di sodio della 4-idrossiprolina,
- N-acetil-4-idrossiprolina,
- N,O-diacetil-4-idrossiprolina,
- allantoina,
- acido allantoico,
- acido L-glutammico,
- diestere etilico dell'acido glutammico,
- diestere metilico dell'acido glutammico,
- acido N-acetil glutammico,
- sale monosodico dell'acido L-glutammico,
- sale disodico dell'acido L-glutammico,
- sale di rame (II) dell'acido L-glutammico,
- sale di ferro (II) dell'acido L-glutammico,
- sale di zinco (II) dell'acido L-glutammico,
- terzbutilidrochinone,
- cisteina,
- N-acetilcisteina,
- N-benzoilcisteina,
- estere metilico dell' S-carbossimetilcisteina,
- S-carbossimetilcisteina,
- S-carbossimetilcisteina sale di lisina,
- S-metossicarbonilmetilcisteina,
- estere metilico dell' S-metossicarbonilmetil-

cisteina,

- cistina,
- N,N-diacetilcistina,
- diestere metilico della cistina.

Un importante vantaggio del metodo per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante secondo la presente invenzione consiste nel fatto di permettere di indurre le difese naturali della pianta per scopi agronomici, consentendo una risposta modulabile in magnitudo ed affidabile riguardo alle possibili insorgenze di effetti secondari pregiudizievoli la qualità e quantità delle colture trattate.

Tale metodo prevede, quindi, programmi applicativi che comportano l'applicazione di uno o più composti, tra cui l'acido salicilico e suoi analoghi funzionali già definiti ESA, in miscela oppure in alternanza con uno o più composti, già definiti PRO, in grado di amplificare la risposta indotta dagli ESA, e/o in miscela oppure in **alternanza** con uno o più composti già definiti MOD in grado di minimizzare e/o eliminare effetti secondari indesiderati che possono causare danni qualitativi oppure quantitativi alle colture trattate.

E' pertanto nello spirito della presente invenzione l'uso di miscele di uno o più composti

PRO, responsabili di occasionali necrosi quando applicati a colture in condizioni biotiche e abiotiche critiche, in miscela oppure in alternanza con composti ESA.

E' sempre nello spirito della presente invenzione anche l'uso di miscele di uno o più composti PRO, responsabili di occasionali necrosi quando applicati a colture in condizioni biotiche e abiotiche critiche, in miscela oppure in alternanza con composti MOD.

E' ancora nello spirito della presente invenzione l'uso di miscele di uno o più composti ESA noti per indurre SAR, in miscela, oppure in alternanza con composti MOD.

Come precedentemente indicato è oggetto della presente invenzione un metodo per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante e indurre resistenza nella pianta che prevede l'applicazione di due o più composti scelti tra almeno due dei seguenti gruppi: uno o più composti appartenenti al gruppo ESA e/o uno o più composti appartenenti al gruppo PRO e/o uno o più composti appartenenti al gruppo MOD, dove ESA, PRO e MOD assumono i significati sopra descritti, sia in miscela tra loro sia singolarmente mediante programmi applicativi che ne prevedono l'applicazione

alternata.

Esempi di miscele preferite sono:

- acido salicilico + biossido di titanio + TCA,
- acido acetilsalicilico + Blu di Prussia + ATCA,
- acido salicilico + Blu di Prussia + ATCA,
- sale di rame (II) dell'acido salicilico + solfato di ferro,
- sale di rame (II) dell'acido 5-cloroacetil-salicilico + solfato di ferro + glutatione,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + biossido di titanio,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + solfato di ferro,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + solfato di zinco,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + solfato di rame,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + ossido di zinco,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + ftalocianina di rame,
- acido 2,6-dicloroisonicotinico (INA) + ATCA,
- S-metilestere dell'acido benzo[1,2,3]tiadiazolil-7-tiocarbossilico (BTH) + ATCA + TCA,
- BABA + ATCA + TCA,



- BABA + cisteina,
- sale di rame (II) dell'acido salicilico +
chitosano + acido glutammico,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico +
chitosano + glutathione,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico +
terzbutilidrochinone,
- acido salicilico + solfato di ferro,
- acido salicilico + solfato di zinco,
- sale di rame (II) dell'acido salicilico +
solfato di ferro,
- sale di rame (II) dell'acido salicilico +
solfato di zinco,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico +
ftalocianina di ferro,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico +
ftalocianina di zinco,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico +
cisteina + sale di ferro (II) dell'acido
glutammico,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico +
glucosammina + ATCA,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico +
citrato di titanio,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico +

malato di titanio,

- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + carbonato di rame,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + carbonato di rame + acetilcisteina,
- sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico + fosfato di calcio + terzbutilidrochinone.

I composti denominati ESA, PRO e MOD sono prodotti commerciali o ottenibili mediante le più comuni vie sintetiche note in letteratura.

Il metodo per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante secondo la presente invenzione permette di controllare molti fitopatogeni fungini e batterici o virus.

Più in particolare, le miscele secondo la presente invenzione sono dotate di attività fungicida particolarmente elevata contro funghi fitopatogeni che attaccano le colture della vite, del tabacco, della barbabietola da zucchero, dei cereali, delle orticole, del riso, delle Cucurbitacee, degli alberi da frutto.

Esempi di funghi fitopatogeni che possono essere efficacemente combattuti con questa tecnologia sono:

- *Erysiphe spp.* su cereali;
- *Puccinia spp.* su cereali;

- *Plasmopara viticola* su vite;
- *Pythium spp.* su orticole;
- *Phytophthora spp.* su orticole;
- *Peronospora tabacina* su tabacco
- *Septoria spp.* su cereali;
- *Sphaerotheca fuliginea* sulle Cucurbitacee (ad esempio cetriolo);
- *Pseudoperonospora cubensis* su cucurbitacee
- *Pyricularia oryzae* su riso;
- *Uncinula necator* su vite;
- *Venturia spp.* su fruttiferi;
- *Botrytis cinerea* su vite ed orticole;
- *Fusarium spp.* su cereali;
- *Alternaria spp.* su fruttiferi ed orticole;
- *Bremia* su insalate e spinacio.

Tale metodo per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante e indurre resistenza nella pianta, secondo la presente invenzione, è in grado di esplicare un'azione fungicida a carattere sia curativo che preventivo.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è quindi un metodo per il controllo di funghi fitopatogeni in colture agricole che prevede l'applicazione di due o più composti scelti tra almeno due dei seguenti gruppi: uno o più composti

appartenenti al gruppo ESA e/o uno o più composti appartenenti al gruppo PRO e/o uno o più composti appartenenti al gruppo MOD, dove ESA, PRO e MOD assumono i significati sopra descritti, sia in miscela tra loro sia mediante programmi applicativi che ne prevedono l'applicazione alternata.

La quantità di ciascun composto, scelto tra quelli definiti come ESA, PRO, MOD, da applicare per ottenere l'effetto desiderato può variare in funzione di diversi fattori quali, ad esempio, il composto utilizzato, la coltura da preservare, il tipo di patogeno, il grado di infezione, le condizioni climatiche, il metodo di applicazione, la formulazione adottata.

Le dosi di ciascun composto, scelto tra quelli definiti come ESA, PRO, MOD, possono essere comprese tra 0,5 g e 5 kg per ettaro e forniscono, in genere un controllo sufficiente.

L'applicazione di questo metodo può avvenire su ogni parte della pianta, per esempio su foglie, steli, rami e radici, oppure sui semi stessi prima della semina, oppure sul terreno in cui cresce la pianta.

Si possono impiegare miscele formulate sotto forma di polveri secche, polveri bagnabili,



concentrati emulsionabili, microemulsioni, paste, granulati, soluzioni, sospensioni, ecc.: la scelta del tipo di formulazione dipenderà dall'impiego specifico.

Le miscele vengono preparate in maniera nota, per esempio diluendo o sciogliendo la sostanza attiva con un mezzo solvente e/o un diluente solido, eventualmente in presenza di tensioattivi.

Come diluenti solidi, o supporti, possono essere ad esempio utilizzati: silice, caolino, bentonite, talco, farina fossile, dolomite, carbonato di calcio, magnesite, gesso, argille, silicati sintetici, attapulgite, sepiolite.

Come diluenti liquidi possono essere ad esempio utilizzati, oltre all'acqua, solventi organici aromatici (xiloli o miscele di alchilbenzoli, clorobenzene, ecc.), paraffine (frazioni di petrolio), alcoli (metanolo, propanolo, butanolo, ottanolo, glicerina, ecc.), esteri (acetato di etile, di isobutile, ecc.), chetoni (cicloesano, acetone, acetofenone, isoforone, etilamilchetone, ecc.), ammidi (N,N-dimetilformammide, N-metilpirrolidone, ecc.).

Come tensioattivi possono essere utilizzati sali di sodio, di calcio, di trietilammina o

trietanolammina di alchilsolfonati, alchilarilsolfonati, alchilfenoli polietossilati, esteri del sorbitolo polietossilati, ligninsolfonati, ecc..

Le miscele secondo la presente invenzione possono anche contenere additivi speciali per particolari scopi, ad esempio agenti adesivanti quali gomma arabica, alcool polivinilico, polivinilpirrolidone, ecc..

Qualora lo si desidera è possibile aggiungere alle miscele secondo la presente invenzione, altri principi attivi compatibili quali ad esempio altri fungicidi, fitoregulatori, antibiotici, erbicidi, insetticidi, fertilizzanti.

Preferibilmente possono essere utilizzati i prodotti già rivendicati dalla domanda di brevetto internazionale PTC/EP02/12982.

Esempi di altri fungicidi che possono essere inclusi nelle composizioni dell'invenzione sono:

AC-382042, ampropylfos, anilazine, azaconazole, azoxystrobin, benalaxyl (nella sua forma racemica oppure come isomero R otticamente attivo), benclothiaz, benomyl, bitertanol, blasticidin-S, bromuconazole, bupirimate, buthiobate, captafol, captan, carbendazim, carboxin, carpropamid, chinomethionat, chloroneb, chlorothalonil,

chlozolate, cyazofamid, cymoxanil, cyproconazole,
cyprodinil, debacarb, dichlofluanid, dichlone,
diclobutrazol, diclomezine, dicloran, dicyclomet,
diethofencarb, difenoconazolo, diflumetorim,
dimethirimol, dimethomorph, diniconazole, dinocap,
dipyrithione, ditalimfos, dithianon, dodemorph,
dodine, edifenphos, epoxiconazole, etaconazole,
ethaboxam, ethirimol, ethoxyquin, etridiazole,
famoxadone, fenamidone, fenaminosulf, fenapanil,
fenarimol, fenbuconazole, fenfuram, fenhexamid,
fempiclonil, fenpropidin, fenpropimorph, fentin,
ferbam, ferimzone, fluazinam, fludioxonil,
flumetover, flumorph, fluoroimide, fluotrimazole,
fluoxastrobin, fluquinconazole, flusilazole,
flusulfamide, flutolanil, flutriafol, folpet,
fosetylaluminium, fuberidazole, furalaxyl,
furconazole, guazatine, hexaconazole,
idrossichinolina solfato, hymexazol, ICIA0858,
imazalil, imibenconazole, iminoctadine, ipconazole,
iprobenfos, iprodione, IR5885, isoprothiolane,
iprovalicarb, kasugamycin, kresoxim-methyl,
mancopper, mancozeb, maneb, mebenil, mepanipyrim,
mepconil, metalaxyl, metalaxyl-M, metconazole,
methfuroxam, metiram, metsulfovax, MON-65500,
myclobutanil, natamycin, nitrothal-isopropyl,

nuarimol, ofurace, orisastrobin, oxadixyl,
oxycarboxin, pefurazoate, penconazole, pencycuron,
pentaclorofenolo e suoi sali, phthalide, piperalin,
poltiglia bordolese, polyoxins, probenazole,
prochloraz, procymidone, propamocarb, propiconazole,
propineb, proquinazid, prothiocarb, prothioconazolo,
pycoxystrobin, pyracarbolid, pyraclostrobin,
pyrazophos, pyrifenox, pyrimethanil, pyroquilon,
pyroxyfur, quinacetol, quinazamid, quinconazole,
quinoxifen, quintozene, rabenazole, rame idrossido,
rame ossicloruro, rame solfato, RH-7281, RPA-407213,
simeconazolo, spiroxamine, spiromesifen,
metominostrobin, streptomycin, SYP-L-190,
tebuconazole, tetraconazole, thiabendazole,
thicyofen, thifluzamide, thiophanate-methyl, thiram,
tioxyimid, tolclofos-methyl, tolylfluanid,
triadimefon, triadimenol, triarimol, triazbutil,
triazoxide, tricyclazole, tridemorf, trifloxystrobin
(CGA 279202), triflumizole, triforine, triticonazole,
validamycin, vinclozolin, zineb, ziram, zolfo,
zoxamide.

Detti composti fungicidi sono composti commerciali oppure prossimi alla commercializzazione. Una loro descrizione può essere facilmente reperita nella letteratura tecnica, ad esempio in "The



pesticide manual", 2000, XII edizione, British Crop Protection Council Ed.

Per IR5885 si intende uno dei composti tra quelli rivendicati nella domanda di brevetto EP-A-1028125.

La concentrazione di principio attivo nelle suddette miscele può variare entro un ampio intervallo a seconda del composto attivo, delle applicazioni a cui sono destinate, delle condizioni ambientali e del tipo di formulazione adottato.

In generale la concentrazione di principio attivo è compresa tra 1% e 90%, preferibilmente tra 5 e 50%.

Vengono ora forniti i seguenti esempi di applicazione del metodo secondo la presente invenzione, a scopo illustrativo e non limitativo della presente invenzione.

Esempio 1:

Efficacia delle miscele di uno o più composti appartenenti ai gruppi di composti ESA, PRO e MOD nel controllo di Plasmopara viticola su vite in applicazione fogliare preventiva (prova serra).

Tabella 1

Foglie di piante di vite cultivar Merlot, allevate in vasi, in ambiente condizionato ($20 \pm 1^{\circ}\text{C}$,

70% di umidità relativa), sono trattate per irrorazione di entrambe le pagine fogliari con le miscele in esame disperse in una soluzione acquosa addizionata di uno 0,3% di tween 20.

Dopo 7 giorni di permanenza in ambiente condizionato le piante sono infettate sulla pagina inferiore con una sospensione acquosa di spore di *Plasmopara viticola* (200.000 spore per cm³).

Le piante vengono tenute in ambiente saturo di umidità, a 21°C, per il periodo di incubazione del fungo e, al termine di detto periodo (7 giorni), viene valutata l'attività fungicida secondo una scala percentuale di valutazione da 100 (pianta sana) a 0 (pianta completamente infetta).

Dai dati riportati nella tabella 1, è possibile constatare l'effetto sinergico delle miscele, costituite dalle miscele in esame, in confronto con l'efficacia attesa utilizzando la formula di Limpel ("Pesticide Science" (1987), vol.19, pagg. 309-315):

$$E = x + y - (xy/100)$$

dove:

- E è l'attività fungicida attesa, in assenza di effetti sinergici, da una miscela ottenuta mescolando g.x del composto X con g.y del composto Y;

- x è l'attività del composto X quando utilizzato

da solo alla dose di $g.\underline{x}$;

- y è l'attività del composto Y quando utilizzato da solo alla dose di $g.\underline{y}$.

Quando l'attività fungicida trovata sperimentalmente è maggiore del valore di E , tale attività è da considerarsi effetto di sinergia.

Tabella 1

Attività preventiva a 7 giorni su *Plasmopara viticola* delle miscele del sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico (Cu^{2+} ASA₂), che a 64 ppm* ($g.\underline{x}$) è 78 (x).

Miscela	Dose ppm* ($g.\underline{y}$)	Attività (y)	Attività miscela secondo Limpel (E)	Attività sperimentale miscela	Fattore di sinergia	Effetti indesi- derati
TiO ₂	24	24	83,28	100	1,20	0
Blu Prussia	12,5	13	80,86	100	1,24	0
FeSO ₄	28	40	86,80	100	1,15	0
ZnSO ₄	33	22	82,84	100	1,21	0
CuSO ₄	32	48	88,56	100	1,13	0
ZnO	33	30	84,60	99	1,17	0

* le dosi in ppm si riferiscono alla quantità di Metallo Equivalente.

Per effetti indesiderati si intende la comparsa di necrosi o decolorazione fogliare.

Tabella 2

L'attività preventiva a 7 giorni su *Plasmopara* viticola delle miscele del sale di rame (II) dell'acido salicilico (Cu^{2+}SA), che a 64 ppm* (g.x) è 85 (x).



Miscela	Dose ppm* (g.y)	Attività (y)	Attività miscela secondo Limpel (E)	Attività sperimen tale miscela	Fattore di sinergia	Effetti indesi- derati
TiO ₂	24	24	88,60	100	1,13	2
Blu Prussia	12,5	13	86,95	100	1,15	4
FeSO ₄	28	40	91,00	100	1,09	5
ZnSO ₄	33	22	88,30	100	1,13	5
CuSO ₄	32	48	92,20	100	1,08	5
ZnO	33	30	89,5	100	1,11	3

* le dosi in ppm si riferiscono alla quantità di Metallo equivalente.

Per effetti indesiderati si intende la comparsa di necrosi o decolorazione fogliare.

Tabella 3

Attività preventiva a 7 giorni su *Plasmopara*

viticola delle miscele ternarie:

Miscele	Dose ppm*	Attività sperimentale miscela	Effetti indesidera ti
Cu^{2+} ASA ₂ + TiO ₂ + Blu di Prussia	50 + 30 + 12,5	100	0
Cu^{2+} SA ₂ + TiO ₂ + Blu di Prussia	50 + 30 + 12,5	100	0
Cu^{2+} SA + TiO ₂ + Blu di Prussia	50 + 30 + 12,5	100	0

* le dosi in ppm si riferiscono alla quantità di Metallo equivalente.

Per effetti indesiderati si intende la comparsa di necrosi o decolorazione fogliare.

Esempio 2:

Efficacia delle miscele di uno o più composti appartenenti ai gruppi di composti ESA, PRO e MOD nel controllo di Peronospora Tabacina su tabacco in applicazione fogliare preventiva (prova serra)

Tabella 4

Foglie di piante di tabacco cultivar Burley, allevate in vasi, in ambiente condizionato ($20 \pm 1^\circ\text{C}$, 70% di umidità relativa), sono trattate per

irrorazione di entrambe le pagine fogliari con le miscele in esame disperse in una soluzione acquosa addizionata di uno 0,3% di tween 20.

Dopo 7 giorni di permanenza in ambiente condizionato le piante sono infettate sulla pagina inferiore con una sospensione acquosa di spore di *Peronospora Tabacina* (200.000 spore per cm³).

Dopo 24 ore di permanenza in ambiente saturo di umidità, a 21°C, le piante sono trasferite in un altro ambiente condizionato per il periodo di incubazione del fungo e, al termine di detto periodo (7 giorni), viene valutata l'attività fungicida secondo una scala percentuale di valutazione da 100 (pianta sana) a 0 (pianta completamente infetta).

Tabella 4

Attività preventiva a 7 giorni su *Peronospora tabacina* delle miscele del sale di rame (II) dell'acido acetilsalicilico (Cu²⁺ ASA), che a 75 ppm* (g.x) è 85 (x).

Miscele	Dose ppm* (g.y)	Attività (y)	Attività miscela secondo Limpel (E)	Attività sperimen tale miscela	Fattore di sinergia	Effetti indesi- derati
---------	-----------------------	-----------------	---	---	---------------------------	------------------------------

TiO ₂	24	5	85,75	98	1,14	0
FeSO ₄	28	15	87,25	98	1,12	0
ZnSO ₄	33	20	88,0	98	1,14	0
CuSO ₄	32	45	91,75	100	1,09	0
ZnO	33	15	87,25	97	1,11	0

* le dosi in ppm si riferiscono alla quantità di Metallo equivalente.

Per effetti indesiderati si intende la comparsa di necrosi o decolorazione fogliare.

Esempio 3:

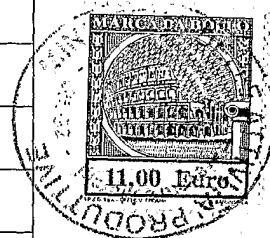
Valutazione della fitotossicità delle miscele di uno o più composti appartenenti ai gruppi di composti ESA, PRO e MOD su Fagiolo in applicazione fogliare (prova serra). Tabella 5

Foglie di piante di fagiolo cultivar Borlotto di Vigevano, allevate in vasi, in ambiente condizionato ($25 \pm 1^\circ\text{C}$, 60% di umidità relativa), sono trattate per irrorazione di entrambe le pagine fogliari con le miscele in esame disperse in una soluzione acquosa addizionata di uno 0,3% di tween 20.

Dopo 7 giorni di permanenza in ambiente condizionato viene valutata l'intensità delle necrosi o decolorazioni fogliari con una scala di valutazione che va da 100 (pianta sana) a 0 (pianta completamente necrotizzata o decolorata).

Tabella 5

Miscele	Dose ppm	Necrosi Fogliare	Decolorazione Fogliare
BTH	125	10	40
BTH + ATCA	125 + 125	5	0
BTH + TCA	125 + 125	5	0
BTH + cisteina	125 + 125	8	2
Cu ²⁺ ASA ₂	125	40	0
Cu ²⁺ ASA ₂ + TCA	125 + 125	0	0
Cu ²⁺ ASA ₂ + ATCA	125 + 125	0	0
Cu ²⁺ ASA ₂ + glutatione	125 + 125	2	0
Cu ²⁺ ASA ₂ + cisteina	125 + 125	5	0
Cu ²⁺ SA	125	55	5
Cu ²⁺ SA + TCA	125 + 125	5	0
Cu ²⁺ SA + ATCA	125 + 125	0	0
Cu ²⁺ SA + glutatione	125 + 125	5	0
Cu ²⁺ SA + cisteina	125 + 125	5	0
INA	125	50	10
INA + TCA	125 + 125	10	5
INA + ATCA	125 + 125	0	0
INA + glutatione	125 + 125	3	0
INA + cisteina	125 + 125	4	0
BABA	125	30	15
BABA + TCA	125 + 125	2	0



BABA + ATCA	125 + 125	0	0
BABA + glutatione	125 + 125	3	0
BABA + cisteina	125 + 125	2	0
Cu ²⁺ SA ₂	125	42	5
Cu ²⁺ SA ₂ + TCA	125 + 125	3	0
Cu ²⁺ SA ₂ + ATCA	125 + 125	0	0
Cu ²⁺ SA ₂ + glutatione	125 + 125	2	0
Cu ²⁺ SA ₂ + cisteina	125 + 125	2	0

Esempio 4:

Efficacia delle miscele di uno o più composti appartenenti ai gruppi di composti ESA, PRO e MOD nel controllo di Plasmopara viticola su vite in applicazione fogliare preventiva (prova serra), con eliminazione degli effetti indesiderati di fitotossicità. Tabella 6.

Tabella 6

Attività preventiva a 7 giorni su *Plasmopara viticola* delle miscele del sale di rame (II) dell'acido salicilico (Cu²⁺SA), che a 64 ppm* (g.x) è 85 (x). (I dati senza l'aggiunta di un composto MOD sono già riportati nella Tabella 2.)

Miscele	Dose ppm* (g.y)	Attività (y)	Attività miscela secondo	Attività sperimen tale	Fattore di sinergia	Effetti indesi-
---------	-----------------------	-----------------	--------------------------------	------------------------------	---------------------------	--------------------

			Limpel (E)	miscela		derati
TiO ₂ + ATCA**	24	24	88,60	100	1,13	0
Blu Prussia + ATCA	12,5	13	86,95	100	1,15	0
FeSO ₄ + TCA**	28	40	91,00	100	1,09	0
ZnSO ₄ +ATCA	33	22	88,30	100	1,13	0
CuSO ₄ + TCA	32	48	92,20	100	1,08	0
ZnO + ATCA	33	30	89,5	100	1,11	0

* le dosi in ppm si riferiscono alla quantità di Metallo equivalente.

** la dose applicata di ATCA e di TCA è di 125 ppm.

Per effetti indesiderati si intende la comparsa di necrosi o decolorazione fogliare.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

1. Miscela comprendente due o più composti scelti tra almeno due dei seguenti gruppi:

i) acido salicilico e/o suoi analoghi funzionali (ESA),

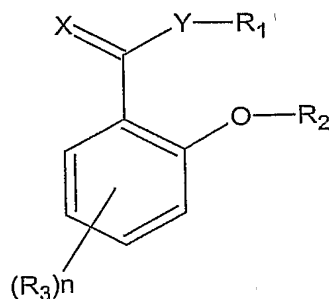
ii) composti promotori (PRO) e

iii) composti modulatori (MOD).

2. Miscela secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che i composti ESA del gruppo i) sono scelti tra acido salicilico, un composto derivato dell'acido salicilico e/o un composto mimetico dell'acido salicilico.

3. Miscela secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che i composti ESA del gruppo i) sono scelti tra:

un composto salicilico di formula (I):



(I)

in cui:

- R_1 rappresenta un atomo di idrogeno, oppure un gruppo C_1-C_6 alchilico, oppure un catione

metallico;

- R_2 rappresenta un atomo di idrogeno, oppure un gruppo acilico COR' , oppure un catione metallico;

- R_1 ed R_2 possono unitamente coordinare lo stesso catione metallico;

- R' rappresenta un atomo di idrogeno, oppure un gruppo C_1-C_6 alchilico, oppure un gruppo benzilico opzionalmente sostituito;

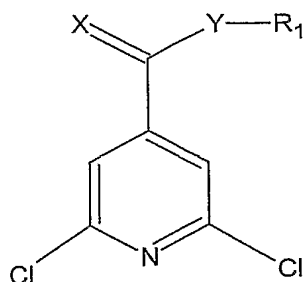
- R_3 , uguale o diverso quando n ha valore 2, rappresenta un atomo di alogeno, opzionalmente scelto tra fluoro, cloro, bromo, iodio, oppure un gruppo C_1-C_6 alchilico, un gruppo C_1-C_6 alcossilico, un gruppo C_1-C_6 tioalchilico, un gruppo C_1-C_6 tioalcossilico, un gruppo C_2-C_7 carboalcossilico, un gruppo ciano, un gruppo fenilico opzionalmente sostituito, un gruppo ossidrilico, un gruppo nitro;

- n è un numero compreso tra 0-2;

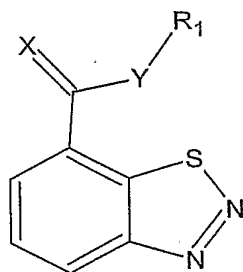
- X e Y , uguali o diversi tra loro, assumono il significato di ossigeno oppure di zolfo oppure NH ;

oppure un composto di formula (IIa) oppure (IIb) mimetico dell'acido salicilico;





(IIa)



(IIb)

in cui R_1 ed X e Y assumono i significati precedentemente descritti.

4. Miscela secondo la rivendicazione 3, caratterizzata dal fatto che i composti (I), (IIa) e (IIb), quando salificati con cationi metallici, sono presenti in qualsivoglia rapporto molare acido/metallo, dipendente dalla valenza del metallo stesso.

5. Miscela secondo la rivendicazione 4, caratterizzata dal fatto che il rapporto molare acido/metallo è uguale a 1:1 o 1:2 per un metallo

bivalente.

6. Miscela secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che i composti promotori PRO del gruppo ii) sono scelti nelle sottoclassi a-f:

- a: sali od ossidi di metalli quali sodio, litio, potassio, magnesio, calcio, rame, zinco, ferro, manganese come solfati, nitrati, fosfati, fosfonati o fosfiti, carbonati o chelati organici, quali ad esempio, biossido di titanio, citrato di titanio, malato di titanio, ossido di zinco, solfato di zinco, nitrato di zinco, solfato di ferro, nitrato di ferro, solfato di calcio, ossidi di ferro, solfato di magnesio, solfato di rame, carbonato di zinco, fosfato di calcio, silice;

- b: pigmenti e coloranti, quali ad esempio blu di Prussia, rosa Bengala, ftalocianine, metallo porfirine, azzurranti ottici naturali o di sintesi, quali ad esempio, esculetina, esculina, umbelliferone, derivati stilbenici;

- c: saccaridi e derivati, quali ad esempio, glucosamina, chitina, chitosano, glucani, come ad esempio laminarina oppure glucopirani opzionalmente sostituiti con acidi grassi oppure galattomannani, quali il guar;

- d: composti nitroso donatori, quali sodio

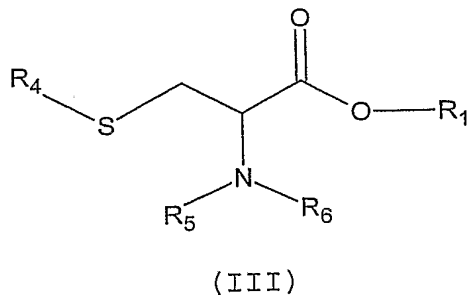
nitroferrocianuro;

- e: acidi organici ed ammino acidi, quali acido benzoico, acido cinnammico, acido propionico, acido 1-ammino-1-ciclopropancarbossilico, acido β -amminobutirrico (BABA), aminoacidi di tipo proteico destrogiri liberi oppure incorporati in oligopeptidi, oppure miscele di detti aminoacidi destro e levogiri liberi oppure incorporati in oligopeptidi;

- f: proteine inducenti risposte immunitarie vegetali quali l'arpina.

7. Miscela secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che i composti modulatori MOD del gruppo iii) sono scelti tra:

glutathione (GSH), oppure un composto in grado di favorirne l'accumulo nei tessuti vegetali, 4-idrossiprolina e suoi derivati, allantoina, acido L-glutammico e suoi derivati, terzbutilidrochinone, cistina, cisteina, oppure un suo derivato di formula (III):



in cui:

- R_1 assume i significati precedentemente descritti,

- R_4 ed R_5 , uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno, un gruppo C_1-C_4 alchilico, un gruppo metilcarbossilico, un gruppo metil C_2-C_7 carboalcossilico, un gruppo fenilico opzionalmente sostituito,

- R_4 ed R_5 , unitamente tra loro, rappresentano un gruppo alchilidenico $-(CH_2)_m-$,

- m assume valore 1 oppure 2

- R_6 rappresenta un atomo di idrogeno, oppure un gruppo acilico COR' .

8. Miscela secondo le rivendicazioni 3 o 7, caratterizzata dal fatto che i composti di formula generale (I), (IIa) e (IIb) e (III) sono presenti anche in forma idrata per coordinazione di un qualsiasi numero di molecole di acqua o sono salificati da basi organiche, quali ad esempio, piperidina, piperazina, morfolina ed amminoacidi naturali.

9. Miscela secondo la rivendicazione 1, caratterizzata dal fatto che ciascun composto, scelto tra quelli definiti come ESA, PRO, MOD, è presente in una quantità compresa tra 0,5 g e 5 kg per ettaro.

10. Miscela secondo una qualsiasi delle



rivendicazioni da 1 a 9, comprendente altri principi attivi compatibili con i composti ESA, PRO e MOD quali altri fungicidi, fitoregolatori, antibiotici, erbicidi, insetticidi, fertilizzanti.

11. Miscela secondo la rivendicazione 10, caratterizzate dal fatto che la concentrazione di principio attivo è compresa tra 1 e 90%.

12. Uso di una miscela comprendente due o più composti scelti tra almeno due dei seguenti gruppi:

- i) acido salicilico e/o suoi analoghi funzionali (ESA),
- ii) composti promotori (PRO) e
- iii) composti modulatori (MOD),

dove ESA, PRO e MOD assumono i significati secondo una delle rivendicazioni da 2 a 11, per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante e indurre resistenza nella pianta.

13. Uso di due o più composti scelti tra almeno due dei seguenti gruppi: uno o più composti appartenenti al gruppo ESA e/o uno o più composti appartenenti al gruppo PRO e/o uno o più composti appartenenti al gruppo MOD, dove ESA, PRO e MOD assumono i significati secondo una delle rivendicazioni da 2 a 11, applicati singolarmente mediante programmi applicativi che ne prevedono l'applicazione

alternata, per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante e indurre resistenza nella pianta.

14. Uso secondo una delle rivendicazioni 12 o 13, per il controllo di funghi fitopatogeni in colture agricole a carattere sia curativo che preventivo.

15. Metodo per stimolare i sistemi naturali di difesa delle piante e indurre resistenza nella pianta che prevede l'applicazione di uno o più composti ESA e/o in miscela con uno o più composti PRO e/o in miscela con uno o più composti MOD, dove ESA, PRO e MOD assumono i significati secondo una delle rivendicazioni da 2 a 11, sia in miscela tra loro sia singolarmente mediante programmi applicativi che ne prevedono l'applicazione alternata.

16. Metodo secondo la rivendicazione 15 per il controllo di funghi fitopatogeni in colture agricole a carattere sia curativo che preventivo.

17. Metodo secondo la rivendicazione 15 dove l'applicazione della miscela avviene su ogni parte della pianta, per esempio su foglie, steli, rami e radici, oppure sui semi stessi prima della semina, oppure sul terreno in cui cresce la pianta.

18. Metodo secondo la rivendicazione 15, caratterizzato dal fatto che la quantità di ciascun composto, scelto tra quelli definiti come ESA, PRO,

MOD, da applicare è presente in una quantità compresa tra 0,5 g e 5 kg per ettaro.

Ing. Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

DEG

I MANDATARI
(firma)


(per sé e per gli altri)

